

AF

10/532,543

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256262

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 2 C 27/04	1 0 1	C 2 2 C 27/04
32/00		32/00
		1 0 1 W

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平10-54884	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年(1998) 3月6日	(72) 発明者	持田 裕美 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	吉武 俊一 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	田中 道広 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 タングステン電極材

(57) 【要約】

【課題】 高出力下でのアーク点弧性等に優れたタン
グステン電極材の提供

【解決手段】 スカンジウム化合物を副成分として含み、
残部が実質的に主成分のタングステンからなる電極材で
あって、好ましくは、重量比で0.02～5%のスカン
ジウム化合物を含みアーク電極に用いられるタングステ
ン電極材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スカンジウム化合物を副成分として含み、残部が実質的に主成分のタングステンからなり、アーク電極に用いられることを特徴とするタングステン電極材。

【請求項 2】 重量比で 0.02～5%のスカンジウム化合物を含み、残部が実質的にタングステンである請求項 1 に記載のアーク電極用のタングステン電極材。

【請求項 3】 スカンジウム化合物が酸化スカンジウムおよび／またはフッ化スカンジウムである請求項 1 または 2 に記載するアーク電極用のタングステン電極材。

【請求項 4】 平均粒径 0.5～20 μm のスカンジウム化合物粉末およびタングステン粉末を原料として用いた請求項 1、2 または 3 に記載するアーク電極用のタングステン電極材。

【請求項 5】 重量比で 0.02～5%のフッ化スカンジウムを含み、残部が実質的にタングステンであるタングステン電極材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タングステン電極材に関し、更に詳しくは、特にアーク溶解や TIG 溶接等のアーク放電材料、放電灯材料等として用いられるアーク電極用のタングステン電極材およびその一部についてはアーク放電以外の電極にも好適に用いられるタングステン電極材に関する。

【0002】

【従来の技術】アーク溶解あるいは TIG 溶接などではアーク放電が利用されており、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の放電灯でもアーク放電が利用されている。アーク放電の電極材としてタングステン電極材が従来から使用されている。この電極材は、一般にアーク点弧性に優れ、長期間使用しても消耗し難い耐消耗性に優れた材料が求められる。そこで、タングステン電極材としては、酸化物含有型のタングステン材料が主に用いられている。その中でも最も広く利用されている材料の一つは、タングステンに酸化トリウムを含有させたトリエーテッドタングステンである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、このようなアーク放電を行う装置が大型化し、高出力のものが用いられつつある。このような大型装置ではアーク点弧性や耐消耗性に優れた電極材が一層強く要求され、従来のトリエーテッドタングステンについても耐消耗性の向上が求められている。また、トリエーテッドタングステンでは原料に酸化トリウムを用いるが、トリウムは放射性元素であるため、その保管、取扱いに厳重な管理が義務づけられており、取扱いが容易ではない。さらに、アーク放電の場合、微量でもタングステン電極材の損耗は避けられないため、放電によって生じた電極材の粉塵が周囲に飛

散すれば、粉塵に含まれる人体に有害な放射性元素によって作業環境が汚染される問題がある。また、このような電極材は多くの電子工学関連分野で用いられており、電極材料の放射性粉塵による汚染が半導体素子の誤作動の原因となる問題もある。

【0004】このような問題を解決する手段として、酸化トリウムに代えて他の希土類酸化物を用いた電極材料が提案されている。例えば、酸化ランタン(特開昭62-24495号)、酸化セリウム(特開昭63-17899号)、酸化イットリウム(特開平3-2219号)、あるいは碲化ランタン(特開平6-91391号、特開平9-76092号)を用いた材料が知られている。しかし、これらの電極材料は放射性汚染を生じないものの、アーク点弧性や耐放電特性が十分ではないと云う基本的な問題がある。

【0005】本発明は、従来の電極材料における上記問題を解決したものであり、高出力下でもアーク点弧性および耐消耗性に優れ、放射性汚染の虞がなく、安全で経済的なアーク電極用として好適であり、またその一部はアーク電極以外にも好適に用いられるタングステン電極材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(1) スカンジウム化合物を副成分として含み、残部が実質的に主成分のタングステンからなり、アーク電極に用いられることを特徴とするタングステン電極材に関する。本発明の上記タングステン電極材は、好ましくは、

(2) 重量比で 0.02～5%のスカンジウム化合物を含み、残部が実質的にタングステンであるアーク電極用のタングステン電極材である。さらに、本発明のタングステン電極は、スカンジウム化合物の具体例として、

(3) スカンジウム化合物が酸化スカンジウムおよび／またはフッ化スカンジウムであるもの、(4) 平均粒径 0.5～20 μm のスカンジウム化合物粉末およびタングステン粉末を原料としてを用いたものを含む。また本発明は、(5) 重量比で 0.02～5%のフッ化スカンジウムを含み、残部が実質的にタングステンであるタングステン電極材に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例と共に詳細に説明する。本発明のタングステン電極材は、副成分としてスカンジウム化合物を含有し、残部が実質的に主成分のタングステンである。スカンジウム化合物としては、例えば、酸化スカンジウムあるいはフッ化スカンジウムである。タングステンにフッ化スカンジウムを含有させた電極材は従来用いられていない。また、タングステンに酸化スカンジウムを組合わせた電極材料はブラウン管用材料として従来知られている(特開昭58-154131号、特開昭61-91821号)が、前者はブラウン管としての電子放射特性の改善に関するものであり、アーク点弧性等のアーク電極材としての特性を検討したものではな

い。また、後者は、タングステン層の表面に酸化スカンジウムを積層したものであり、本発明のようなタングステンの基質に酸化スカンジウムを含有させたものではなく、アーク点弧性等に関するものでもない。

【0008】スカンジウム化合物 (Sc_2O_3 , ScF_3 等) の含有量は、好ましくは、0.02重量%以上～5重量%以下が適当である。0.02重量%未満ではアーク点弧性および耐消耗性の改善効果が不十分である。一方、この含有量が5.0重量%を越える場合には電極材の脆化が著しくなるので好ましくない。この含有量が0.02重量%以上～5重量%以下の範囲であれば、アーク点弧性と共に耐消耗性に優れ、かつ加工性の良い材料が得られる。

【0009】原料粉末のタングステン粉末およびスカンジウム化合物粉末は、平均粒径0.5～20 μm のものが良い。平均粒径0.5 μm 未満では、焼結密度が悪化し、密度の制御も困難となる。一方、20 μm を越える場合には、焼結密度がやはり悪化すること、更に、最終製品の組織にスカンジウム化合物が不均一となり、放電特性にばらつきが発生するので好ましくない。好ましくは、平均粒径1～5 μm のタングステン粉末に平均粒径約1 μm のスカンジウム化合物粉末を混合すると良い。

【0010】本発明のタングステン電極材は、例えば、次のような一般的な電極材の製造方法によって製造することができる。すなわち、平均粒径1～5 μm のタングステン粉末に平均粒径約1 μm のフッ化スカンジウム粉末あるいは酸化スカンジウム粉末を加え、均一に分散するまで乾式で攪拌混合する。得られた混合粉末を冷間でプレス成形し、続いて焼結する。焼結は、例えば水素雰囲気下で行う。焼結後にスウェーjing加工、あるいはドロ잉加工を行い、研磨加工などを経て所望形状*

*の電極材を得る。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に示す。なお、これらは例示であり本発明を限定するものではない。

【0012】実施例1

原料を高度に精製して純度5N(99.999%)、平均粒径1 μm の高純度タングステン粉末を準備した。これに酸化スカンジウム粉末あるいはフッ化スカンジウム粉末(何れも平均粒径1 μm)を表1に示す組成比となるように添加し、混合機で十分に攪拌混合した。次に、この混合粉を冷間プレスして素成形体とし、これを焼結した。焼結は水素還元炉を使用し、約3000℃の温度条件下で行った。得られた焼結体にスウェーjing加工およびドロ잉加工を施して棒状体($\phi 9 \times 60\text{mm}$)を得た。この棒状体の先端を円錐角45度に研磨加工してアーク溶解炉用のタングステン電極材を得た。

【0013】スカンジウム含有量が異なる上記タングステン電極材について、おのおののアーク点弧性試験および耐消耗性試験を行った。アーク点弧性試験は、アーク溶解装置を用い、水冷銅ハースからの距離を3mmに設定し、印加電圧を25, 30, 35Vに変化させて電圧印可時のアーク移行の成否を調べた。この結果を表1に示した。試験は50回行い、発生したアークの状態ごとにその回数を示した。表1に示すように、本発明の試料は何れの電圧でも安定なアークが得られる回数が格段に多く、35Vの印加電圧ではアーク未発生の場合は全く生じない。

【0014】

【表1】

表-1

印加電圧		25V			30V			35V		
評 価		優 良	可	不可	優 良	可	不可	優 良	可	不可
実 施 例	W-0.05% Sc_2O_3	30	3	17	35	7	8	49	1	0
	W-1.5% Sc_2O_3	31	3	18	36	5	9	50	0	0
	W-4.9% Sc_2O_3	34	3	13	39	5	6	50	0	0
	W-0.05% ScF_3	31	4	15	37	5	8	48	2	0
	W-2.1% ScF_3	32	2	16	39	4	7	50	0	0
	W-4.3% ScF_3	34	2	14	41	4	5	50	0	0
比 較 例	W	0	0	50	0	6	44	1	7	42
	W-2.0% ThO_2	26	3	21	32	2	16	46	2	2
	W-2.0% Y_2O_3	24	4	22	29	3	18	44	1	5
	W-2.0% CeO_2	25	5	20	31	3	16	45	2	3
	W-2.0% La_2O_3	23	4	23	28	3	19	43	3	4

(注) 優良:安定アーク、可:アーク立ち上り有り、不可:アーク未発生
表中の数値は試験回数50回中の発生回数を示す。

【0015】比較例1

酸化スカンジウム粉末およびフッ化スカンジウムに代えて、酸化トリウム、酸化イットリウム、酸化セリウムまたは酸化ランタンを使用し、これをタングステン粉末に表1に示す組成比となるように混合した以外は実施例と

同様にしてタングステン電極材を製造した。また、スカンジウム化合物を含まないタングステン単味のものについても同様にタングステン電極材を製造した。これらの電極材について実施例と同様にして電圧印可時のアーク移行の成否を調べた。この結果を表1に示した。本比較

例の試料は何れも電圧が低い場合にはアークが不安定であり、25Vでは安定なアークとアーク未発生の場合がほぼ同じ割合である。

【0016】実施例2・比較例2

実施例1および比較例1の試料について、印加電流を300Aとし、アーク時間を20分、60分、180分としたときの電極の消耗量を測定した。この結果を表2に示した。表2の結果から明らかなように、本発明の試料は何れも電極の消耗量が少なく、良好な耐消耗性を有する。一方、比較試料は本発明試料に比べて電極の消耗量が

【0017】

【表2】

表-2

		電極消耗量 (mg)		
アーク時間		20分	60分	180分
実 施 例	W-0.05%Sc ₂ O ₃	0.09	0.48	1.31
	W-1.8% Sc ₂ O ₃	0.11	0.48	1.33
	W-4.9% Sc ₂ O ₃	0.14	0.50	1.38
	W-0.05%ScF ₃	0.10	0.48	1.32
	W-2.1% ScF ₃	0.11	0.49	1.35
	W-4.3% ScF ₃	0.13	0.51	1.37
	W	0.85	2.97	6.48
	W-2.0%ThO ₂	0.23	0.68	1.76
比 較 例	W-2.0%Y ₂ O ₃	0.30	0.71	1.81
	W-2.0%CeO ₂	0.26	0.69	1.80
	W-2.0%La ₂ O ₃	0.29	0.72	1.81

【0018】実施例3

実施例1および比較例1の試料について、印加電流を200Vおよび300Vとし、純アルゴン雰囲気下での長時間アーク発生試験中の電極外観を写真観察した。このときの高温・高輝度の電子放出部の面積を測定し、以下の式

$$J = AT^2 \exp(-e\phi/KT)$$

(Richardson-Dushmanの式)に基づいてアルゴン雰囲気中の仕事関数を算出した。この結果を表3に示した。

20

式中、J：電流密度(A/m²)、A：定数[1.2×10⁶(A/m²k²)]、K：ボルツマン定数[1.38×10⁻²³(J/K)]、T：絶対温度(k)、e：電気素子[1.60×10⁻¹⁹(C)]、φ：仕事関数(eV)である。

【0019】表3に示すように、本発明のスカンジウム化合物を含んだタングステン電極材(特にScF₃)は、比較試料に比べ仕事関数値が本質的に低く、アーク放電電極以外の電子放出部材(電子管用カソード、メタルハライドランプ用電極等)に適用した場合でも良好な特性を持つことを示している。

【0020】

【表3】

表-3

		仕事関数(eV)	
印加電流		200A	300A
実 施 例	W-0.05%Sc ₂ O ₃	1.98	2.26
	W-1.8%Sc ₂ O ₃	1.95	2.27
	W-4.9%Sc ₂ O ₃	2.02	2.20
	W-0.05%ScF ₃	1.94	2.11
	W-2.1%ScF ₃	1.85	2.03
	W-4.3%ScF ₃	1.89	2.02
	W	4.11	4.76
	W-2.0%ThO ₂	2.54	2.82
比 較 例	W-2.0%Y ₂ O ₃	2.39	2.75
	W-2.0%CeO ₂	2.21	2.63
	W-2.0%La ₂ O ₃	2.04	2.52

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明のタングステン電極材料は、高出力下においてアーク点弧性および耐消耗性に優れ、放射性汚染の虞がなく、安全で経済的であり、寿命も大幅に改善されている。また、フッ化スカンジウムを含有するものは、アーク点弧性などのアーク電極として特性の他にランプ用電極、あるいは、電子管用カソードへの適用についても優れた特性を有する。